

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C08J 9/20, B01J 13/02	A1	(11) 国際公開番号 WO99/46320 (43) 国際公開日 1999年9月16日(16.09.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/01156 (22) 国際出願日 1999年3月10日(10.03.99) (30) 優先権データ 特願平10/82942 1998年3月13日(13.03.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 松本油脂製菓株式会社 (MATSUMOTO YUSHI-SEIYAKU CO., LTD.)[JP/JP] 〒581-0075 大阪府八尾市波川町二丁目1番3号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 及能清治(Kyuno, Seiji)[JP/JP] 増田俊明(MASUDA, Toshiaki)[JP/JP] 〒581-0075 大阪府八尾市波川町二丁目1番3号 松本油脂製菓株式会社内 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 宮越典明, 外(MIYAKOSHI, Noriaki et al.) 〒107-6029 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル29階 信栄特許事務所 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (DE, FR, IT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: HEAT-EXPANDABLE MICROCAPSULES AND METHOD OF UTILIZING THE SAME (54)発明の名称 熱膨張性マイクロカプセルとその利用方法 (57) Abstract Heat-expandable microcapsules produced from acrylonitrile and an N-substituted maleimide as the major polymerizable monomers and other polymerizable monomers comprising a monomer giving a homopolymer having a T_g of 50 to 200 °C and an unsaturated carboxylic acid (or anhydride) having polymerizability; a resin foam made using the same; and a process for producing a foamed resin composite. The microcapsules are less apt to discolor even upon thermal expansion at 200 °C or higher. The resin foam and the foamed resin composite are capable of having a processed surface, e.g., a matte surface giving a bulky feeling.		

(57)要約

本発明は、アクリロニトリル及びN-置換マレイミドを主たる重合性単量体として用い、さらに重合性単量体としてホモポリマーのT_gが50～200℃となるモノマー及び重合性を持つ不飽和カルボン酸（無水物を含む）を用いて製造される熱膨張マイクロカプセル、及びこれを使用した樹脂発泡体並びに発泡樹脂複合材の製造方法である。本発明によれば、200℃以上の加熱発泡処理をしても熱着色しにくい熱膨張性マイクロカプセル、及びこれを使用した、例えば艶消し調でボリューム感に富む加工表面の形成が可能な樹脂発泡体並びに発泡樹脂複合材を提供することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラレオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	LU	ラトヴィア	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TZ	タンザニア
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
CH	スイス	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CM	カメルーン	IN	インド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CN	中国	IS	アイスランド	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	JP	日本				
CY	キプロス	KE	ケニア				
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン				
DE	ドイツ	KP	北朝鮮				
DK	デンマーク	KR	韓国				
				RU	ロシア		

明 細 書

熱膨張性マイクロカプセルとその利用方法

技術分野

本発明は、耐熱性に優れた熱膨張性マイクロカプセルとその利用方法に関する。

背景技術

従来において、熱可塑性ポリマーを用いて、このポリマーの軟化点以下の温度でガス状になる揮発性膨張剤をマイクロカプセル化して熱膨張性マイクロカプセルを製造する方法は、例えば特公昭42-286543号公報に開示されている。

特開昭60-19033号公報（米国特許4582756号明細書に対応）においては、マイクロバルーンの表面を熱硬化性樹脂で被覆することにより、耐溶剤性が高く、しかも高温溶融樹脂中に添加することができるマイクロバルーンが得られる技術が開示されている。

また、特公平5-15499号公報と特開平5-285376号公報（米国特許5536756号明細書に対応）においては、マイクロカプセルの殻となる重合性不飽和結合を有する単量体として、ニトリル系モノマーを80%以上使用することによって耐熱・耐溶剤性に優れたマイクロカプセルが得られる技術が開示されている。

これらの方法により製造されたマイクロカプセルは、建築材（天井材・壁材・床材等）やカバン類などの表面材に艶消し調で、ボリューム感をもたせるべく合成樹脂に配合し使用されている。

特開平 7-304968 号公報（米国特許 5726222 号明細書に対応）には、熱硬化性樹脂の硬化剤（A）を、熱硬化性樹脂に加熱溶解可能な熱可塑性樹脂（B）を主成分とする殻でマイクロカプセル化したマイクロカプセルを用いることにより、室温で保存安定性がよい熱硬化性樹脂組成物やプリプレグが得られること、硬化むらがなく機械的性質の優れた繊維強化複合材料が得られることが開示されている。そして、熱可塑性樹脂（B）としてポリエーテルイミドとポリイミド、また熱硬化性樹脂としてマレイミド樹脂が例示されている。

しかしながら、マイクロカプセルを発泡するためには加熱処理が必要であり、このときの温度によっては熱変色をしてしまい、特に、200℃以上での加熱処理時には着色が著しい。しかし、これまでに開発された前掲のごとき熱膨張性マイクロカプセルでは、200℃以上の加熱処理時に着色しにくく、又艶消し性を維持し得るものはなかった。

本発明は、以上の点を考慮し、熱膨張性マイクロカプセルを使用し発泡合成樹脂層を製造するとき、特に、200℃以上の加熱処理時に艶消し調でボリューム感に富み熱着色しにくい発泡合成樹脂層を製造しうる、熱膨張性マイクロカプセル及びこれを使用した樹脂発泡体並びに発泡樹脂複合材を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は、下記(1)～(6)に記載の、

(1) 殻がニトリル系モノマー及びN-置換マレイミドを主たる重合性単量体とする重合体であり、かつ該殻を形成する重合体の軟化温度以下の沸点を有する揮発性膨張剤を内包することを特徴とする熱膨張性マイクロカプセル、

(2) 殻がニトリル系モノマー及びN-置換マレイミドを主たる重合性単量体とし、さらに重合性単量体としてホモポリマーのT_gが50～200℃となるモノマーから形成される重合体であり、かつ該殻を形成する重合体の軟化温度以下の沸点を有する揮発性膨張剤を内包することを特徴とする熱膨張性マイクロカプセル、

(3) 殻がアクリルニトリル及びN-置換マレイミドを主たる重合性単量体とし、さらに重合性単量体としてホモポリマーのT_gが50～200℃となるモノマー及び重合性を持つ不飽和カルボン酸（無水物を含む）から形成される重合体であり、かつ該殻を形成する重合体の軟化温度以下の沸点を有する揮発性膨張剤を内包することを特徴とする熱膨張性マイクロカプセル、

(4) ニトリル系モノマーが少なくともアクリロニトリル含むものである上記(1)に記載の熱膨張性マイクロカプセル、

(5) 上記(1)～(3)の何れかに記載の熱膨張性マイクロカプセルを混合した樹脂を基体上にコーティングした後、加熱処理して発泡樹脂層を形成することを特徴とする発泡樹脂複合材の製造方法、

(6) 上記(1)～(3)の何れかに記載の熱膨張性マイクロカプセルと樹脂を混合した後、加熱して樹脂発泡体を成形することを特徴とする樹脂発泡体の製造方法、
である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好ましい実施の形態について説明する。

本発明の熱膨張性マイクロカプセルは、殻がニトリル系モノマー及びN-置換マレイミドを主たる重合性単量体とし、さらに重合性単量体としてホモポリマーのT_gが50～200℃となるモノマーから形成される重合体であり、かつ該殻を形成する重合

体の軟化温度以下の沸点を有する揮発性膨張剤を内包する。

そして、好ましくは、殻がアクリロニトリル及びN-置換マレイミドを主たる重合性単量体とし、さらに重合性単量体としてホモポリマーのT_gが50～200℃となるモノマー及び重合性を持つ不飽和カルボン酸（無水物を含む）から形成される重合体である。

本発明の発泡樹脂複合材の製造方法は、上記の熱膨張性マイクロカプセルを混合した樹脂を基体上にコーティングした後、加熱処理して発泡樹脂層を形成することを特徴とする。

また、本発明の発泡体の製造方法は、上記の熱膨張性マイクロカプセルと樹脂を混合した後、加熱して樹脂発泡体を成形することを特徴とする。

本発明に用いられるN-置換マレイミドとしては、N-フェニルマレイミド、N-ナフチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、メチルマレイミド等が挙げられ、アリール基またはアルキル基は1または複数のハロゲン原子で置換されていてもよい。これらのうちで、入手しやすさの点で、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドを用いるのが好ましい。

本発明において、重合性単量体として用いられるN-置換マレイミドの割合は5～50重量%であり、好ましくは10～30重量%である。5重量%未満では熱着色を防ぐ効果に乏しく、また、50重量%より多く使用したときには良好な発泡性をもつ熱膨張性マイクロカプセルが得られない。

本発明において、重合性単量体として用いられるニトリル系モノマーとしては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ジシアンニトリル等が挙げらる。これらのうちで、アクリロニトリルを40～85重量%用いるものが、ガスバリアー性と耐熱性の点で好ましい。

殻を形成する重合性の単量体のうち、ニトリル系モノマーの割合は55～85重量%である。55重量%未満では、ガスバリアー性が低下し、一方、85重量%を超えると発泡不良を生じる。

本発明において用いられるアクリロニトリル及びN-置換マレイミド以外の重合性単量体としては、そのホモポリマーのT_gが50～200℃となるモノマーから適宜選択すればよい。これらのモノマーとしては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレンなどがあげらる。

また、その割合は通常25重量%以下であり、5～25重量%が望ましい。25重量%を超えるとガスバリアー性や発泡性が低下する。

本発明において用いられる重合性を有する不飽和カルボン酸（無水物を含む）としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸などが挙げられ、メタクリル酸、クロトン酸、無水マレイン酸が発泡性への寄与の点で望ましい。

また、その使用量は、通常5重量%以下であり、好ましくは0.1～3重量%である。5重量%を超えると発泡性が低下する。

殻を形成する重合体の軟化温度以下の沸点を有する揮発性膨張剤としては、ノルマルブタン・イソブタン・イソペンタン・ネオペンタン・ノルマルペンタン・ヘキサン・イソヘキサン・ネオヘキサン・ヘプタン・イソヘプタン・オクタン・イソオクタン・石油エーテル・石油ベンジン・メタンのハロゲン化物テトラアルキルシラン等の低沸点膨張剤が挙げられる。

上記の材料を用いてマイクロカプセルを製造する方法は特に限定的ではなく、常法に従えばよいが、特に好適な方法は、例えば、特公昭42-26524号公報に記載のようにして、重合性単量体を揮発性膨張剤及び重合開始剤と混合し、この混合物を、

必要により乳化分散助剤等を含む水性媒体中で懸濁重合させる方法である。

好ましい重合開始剤は、ジイソプロピルオキシジカーボネート、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、アゾビスジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等である。

このほか油層には所望により、トリエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレングリコールメタアクリレート、ジビニルベンゼン、トリアクリルホルマール、メタクリル酸ビニル等の架橋剤を含有させてもよい。

懸濁重合を行う水性媒体の配合処方も特に限定的ではないが、通常は、無機の添加剤、例えばシリカ、リン酸カルシウム、塩化ナトリウムの他に有機添加剤、例えばジエタノールアミン—アジピン酸縮合物、ゼラチン、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ジオクチルスルホサクシネート、ソルビタンエステルを脱イオン水に適宜配合し、酸を用いて系のpHを約3～4に調整する。

本発明の発泡樹脂複合材において、上記の熱膨張性マイクロカプセルを使用して、発泡樹脂層を形成するのに好適な樹脂としては、エチレン酢酸ビニル系エマルジョンや塩化ビニル系プラスチックが挙げられ、塗料、インキ、接着剤、皮革様シート、表面材などに利用される公知の合成樹脂を必要により適宜選択する。

また、本発明の樹脂発泡体において、上記の熱膨張性マイクロカプセルを混合して加熱成形する樹脂としては、塩化ビニル樹脂、ウレタン樹脂、合成ゴム、スチレン樹脂などが挙げられ、靴底、発泡ゴム、繊維強化複合材などに利用される公知の合成樹脂を適宜選択する。

(実施例)

以下、本発明を、実施例および比較例を用いてより詳細に説明する。

(比較例 1)

以下の組成で油性混合物と水性混合物を調製した。

油性混合物

アクリロニトリル	170 重量部
メタクリル酸メチル	130 重量部
ノルマルペンタン	60 重量部
ジビニルベンゼン	1 重量部
アゾビスイソブチロニトリル	1 重量部

水性混合物 (pH 4)

イオン交換水	600 重量部
コロイダルシリカ分散液 (固形分 20%)	100 重量部
ジェタノールアミン-アジピン酸縮合物 (50%水溶液)	5 重量部
塩化ナトリウム	150 重量部

上記油性混合物と水性混合物を混合した後、ホモミキサーを用いて 6000 rpm にて、120 秒間分散させ、窒素置換した 1.5 リットルのオートクレーブ中で圧力 0.3 ~ 0.4 MPa、温度 70℃ で 20 時間重合し、平均粒径 20.2 μm のマイクロカプセルを得た。

エチレン酢ビ系エマルジョンと得られたマイクロカプセルを固形分比 4 : 1 で混合し、乾燥後 80 μm 厚となるように試験紙上にコーティングした。

このシートをオーブン中で 200℃ × 1 分加熱処理し、発泡合成樹脂層を作成した。この発泡合成樹脂層は、3 倍厚に膨張した。

また、この発泡合成樹脂層の熱黄変性をみるために、ハンター

表色系におけるb値を、又艶消し効果をみるために、60°鏡面光沢度を測定し、結果を表1に示す。

このマイクロカプセルを用いて作成されたこの発泡合成樹脂層は、熱黄変性は低いが艶消し効果はほとんどなかった。

尚、これら測定の評価によれば、発泡倍率は5倍以上であり、b値は6.0以下であり、又60°鏡面光沢度は6.0以下であることが好ましい。

(比較例2)

以下の組成で油性混合物を調製した。

油性混合物

アクリロニトリル	150重量部
メタクリロニトリル	100重量部
アクリル酸エチル	50重量部
ノルマルペンタン	60重量部
ジビニルベンゼン	1重量部
アゾビスイソブチロニトリル	1重量部

上記油性混合物と比較例1で用いた水性混合物を混合し、比較例1と同様にしてマイクロカプセルを作製し、平均粒径22.1μmのマイクロカプセルを得た。

このマイクロカプセルを比較例1と同様に評価し、結果を表1に示す。

このマイクロカプセルを用いて作成された発泡合成樹脂層は、熱黄変性が強く、艶消し性も不十分であった。

(比較例3)

以下の組成で油性混合物を調製した。

油性混合物

アクリロニトリル	150重量部
メタクリロニトリル	100重量部

イソボルニルメタクリレート	50重量部
ノルマルペンタン	60重量部
ジビニルベンゼン	1重量部
アゾビスイソブチロニトリル	1重量部

上記油性混合物と比較例1で用いた水性混合物を混合し、比較例1と同様にしてマイクロカプセルを作製し、平均粒径20.4 μm のマイクロカプセルを得た。

このマイクロカプセルを比較例1と同様に評価し、結果を表1に示す。

このマイクロカプセルを用いて作成された発泡合成樹脂層は、熱黄変性は強いが、艶消し性は十分であった。

(実施例1)

以下の組成で油性混合物を調製した。

油性混合物

アクリロニトリル	200重量部
メタクリル酸メチル	75重量部
N-フェニルマレイミド	24重量部
ノルマルペンタン	60重量部
メタクリル酸	1重量部
アゾビスイソブチロニトリル	1重量部

上記油性混合物と比較例1で用いた水性混合物を混合し、比較例1と同様にしてマイクロカプセルを作製し、平均粒径19.8 μm のマイクロカプセルを得た。

このマイクロカプセルを比較例1と同様に評価し、結果を表1に示す。

このマイクロカプセルを用いて作成された発泡合成樹脂層は、熱黄変性がほとんどなく、艶消し性も十分であった。

(実施例2)

以下の組成で油性混合物を調製した。

油性混合物

アクリロニトリル	200重量部
メタクリル酸メチル	75重量部
シクロヘキシルマレイミド	24重量部
ノルマルペンタン	60重量部
メタクリル酸	1重量部
アゾビスイソブチロニトリル	1重量部

上記油性混合物と比較例1で用いた水性混合物を混合し、比較例1と同様にしてマイクロカプセルを作製し、平均粒径21.5 μm のマイクロカプセルを得た。

このマイクロカプセルを比較例1と同様に評価し、結果を表1に示す。

このマイクロカプセルを用いて作成された発泡合成樹脂層は、熱黄変性がほとんどなく、艶消し性も十分であった。

(実施例3)

以下の組成で油性混合物を調製した。

油性混合物

アクリロニトリル	200重量部
ジシクロペンテニルアクリレート	75重量部
シクロヘキシルマレイミド	24重量部
ノルマルペンタン	60重量部
クロトン酸	1重量部
アゾビスイソブチロニトリル	1重量部

上記油性混合物と比較例1で用いた水性混合物を混合し、比較例1と同様にしてマイクロカプセルを作製し、平均粒径22.0 μm のマイクロカプセルを得た。

このマイクロカプセルを比較例1と同様に評価し、結果を表1

に示す。

このマイクロカプセルを用いて作成された発泡合成樹脂層は、熱黄変性がほとんどなく、艶消し性も十分であった。

(実施例 4)

以下の組成で油性混合物を調製した。

アクリロニトリル	200 重量部
メタクリロニトリル	75 重量部
シクロヘキシルマレイミド	24 重量部
ノルマルペンタン	60 重量部
クロトン酸	1 重量部
アゾビスイソブチロニトリル	1 重量部

上記油性混合物と比較例 1 で用いた水性混合物を混合し、比較例 1 と同様にしてマイクロカプセルを作製し、平均粒径 $23 \mu\text{m}$ のマイクロカプセルを得た。

このマイクロカプセルを比較例 1 と同様に評価し、結果を表 1 に示す。

このマイクロカプセルを用いて作成された発泡合成樹脂層は、熱黄変性がほとんどなく、艶消し性も十分であった。

(実施例 5)

実施例 3 の油性混合物においてクロトン酸 1 重量部を使用しない以外、実施例 3 と同様にしてマイクロカプセルを作製し、平均粒径 $22 \mu\text{m}$ のマイクロカプセルを得た。

このマイクロカプセルを用いて作成された発泡合成樹脂層は、熱黄変性がほとんどなく、艶消し性も十分であったが、実施例 3 に比べ発泡性がやや劣っていた。

(実施例 6)

実施例 3 の油性混合物においてジシクロペンテニルアクリレート 75 重量部を使用しない以外、実施例 3 と同様にしてマイク

ロカプセルを作製し、平均粒径 $21 \mu\text{m}$ のマイクロカプセルを得た。

このマイクロカプセルは、実施例 3 に比べ発泡倍率がやや劣っていた。

(比較例 4)

以下の組成で油性混合物を調製した。

アクリロニトリル	150 重量部
メチルメタクリレート	50 重量部
ジシクロペンテニルアクリレート	75 重量部
シクロヘキシルマレイミド	24 重量部
ノルマルペンタン	60 重量部
クロトン酸	1 重量部
アゾビスイソブチロニトリル	1 重量部

上記油性混合物と比較例 1 で用いた水性混合物を混合し、比較例 1 と同様にしてマイクロカプセルを作製し、平均粒径 $18 \mu\text{m}$ のマイクロカプセルを得た。

このマイクロカプセルは、実施例 3 に比べて、ガスバリアー性と耐熱性が劣っていた。

【表 1】

テスト N o .	発泡倍率 (倍)	b 値 * 1	60° 鏡面光沢度
比較例 1	3	5.2	25.9
比較例 2	5	10.8	14.9
比較例 3	8	8.5	4.9
実施例 1	8	3.2	4.9
実施例 2	7	3.9	3.9
実施例 3	9	2.9	4.7
実施例 4	7	4.3	4.4
実施例 5	6	3.1	5.1
実施例 6	5	3.2	5.5
比較例 4	3	4.7	17.4

* 1 : 表中における b 値は、ハンター表色系における b 値であり、(株)島津製作所製分光色彩計 CL R-7100F により、光源として標準光 C を用い、2 度視野、0° 照射、45° 受光として測定した。

(実施例 7)

実施例 3 で得た熱膨張性マイクロカプセル 10 重量部と合成ゴム 90 重量部を 150℃ で 20 分混練して靴底部材を成形した。

この靴底部材は、断面を観察するとマイクロカプセルの均一な空洞が観察され、軽量性と磨耗耐久性を有していた。

産業上の利用可能性

本発明によれば、200℃以上の加熱発泡処理をしても熱着色

しにくい熱膨張性マイクロカプセルおよびこれを使用した、例えば、艶消し調でボリューム感に富む加工表面の形成が可能な発泡樹脂層や樹脂発泡体を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 殻がニトリル系モノマー及びN-置換マレイミドを主たる重合性単量体とする重合体であり、かつ該殻を形成する重合体の軟化温度以下の沸点を有する揮発性膨張剤を内包することを特徴とする熱膨張性マイクロカプセル。

2. 殻がニトリル系モノマー及びN-置換マレイミドを主たる重合性単量体とし、さらに重合性単量体としてホモポリマーのT_gが50～200℃となるモノマーから形成される重合体であり、かつ該殻を形成する重合体の軟化温度以下の沸点を有する揮発性膨張剤を内包することを特徴とする熱膨張性マイクロカプセル。

3. 殻がアクリルニトリル及びN-置換マレイミドを主たる重合性単量体とし、さらに重合性単量体としてホモポリマーのT_gが50～200℃となるモノマー及び重合性を持つ不飽和カルボン酸（無水物を含む）から形成される重合体であり、かつ該殻を形成する重合体の軟化温度以下の沸点を有する揮発性膨張剤を内包することを特徴とする熱膨張性マイクロカプセル。

4. ニトリル系モノマーが少なくともアクリロニトリル含むものである請求項1記載の熱膨張性マイクロカプセル。

5. 請求の範囲第1項～第3項の何れかに記載の熱膨張性マイクロカプセルを混合した樹脂を基体上にコーティングした後、加熱処理して発泡樹脂層を形成することを特徴とする発泡樹脂複合材の製造方法。

6. 請求の範囲第1項～第3項の何れかに記載の熱膨張性マイクロカプセルと樹脂を混合した後、加熱して樹脂発泡体を成形することを特徴とする樹脂発泡体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01156

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C08J9/20, B01J13/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C08J9/04-9/32, B01J13/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-49260, A (Casco Nobel AB.), 22 February, 1994 (22. 02. 94) & SE, 9200704, A	1-6
A	JP, 4-246440, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 2 September, 1992 (02. 09. 92) (Family: none)	1-6
A	JP, 1-104634, A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 21 April, 1989 (21. 04. 89) & JP, 6-60260, B2	1-6
A	JP, 62-286534, A (Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd.), 12 December, 1987 (12. 12. 87) (Family: none)	1-6
A	JP, 56-143229, A (Kanebo NSC K.K.), 7 November, 1981 (07. 11. 81) (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
7 June, 1999 (07. 06. 99)

Date of mailing of the international search report
15 June, 1999 (15. 06. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01156

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 56-113338, A (Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd.), 7 September, 1981 (07. 09. 81) & SE, 8004697, A & JP, 60-21770, B2 & SE, 440787, B	1-6
A	JP, 42-26524, B1 (The Dow Chemical Co.), 15 December, 1967 (15. 12. 67) (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ C 08 J 9/20 , B 01 J 13/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ C 08 J 9/04-9/32 , B 01 J 13/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 6-49260, A (キャスコ ノーベル アクチェボラー グ) 22. 2月. 1994 (22. 02. 94) & S E, 9200704, A	1-6
A	J P, 4-246440, A (日本合成ゴム株式会社) 2. 9月. 1992 (02. 09. 92) (ファミリーなし)	1-6
A	J P, 1-104634, A (第一工業製薬株式会社) 21. 4月. 1989 (21. 04. 89) & J P, 6-60260, B 2	1-6
A	J P, 62-286534, A (松本油脂製薬株式会社)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 06. 99

国際調査報告の発送日

15.06.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小 野 寺 務

4 J

8118

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	12. 12月. 1987 (12. 12. 87) (ファミリーなし)	
A	JP, 56-143229, A (カネボウエヌエスシー株式会社) 7. 11月. 1981 (07. 11. 81) (ファミリーなし)	1-6
A	JP, 56-113338, A (松本油脂製薬株式会社) 7. 9月. 1981 (07. 09. 81) & SE, 8004697, A & JP, 60-21770, B2 & SE, 440787, B	1-6
A	JP, 42-26524, B1 (ザ・ダウ・ケミカル・カンパニ ー) 15. 12月. 1967 (15. 12. 67) (ファミリーな し)	1-6